

Talajrészecskék felületi töltésének jellemzői néhány alluviális talajban

F. F. ASSAAD, A. M. SELIM és F. AWAD

Állami Kutatási Központ Talaj- és Vízhasznosítási Laboratóriuma, Kairó és az Alexandriai Egyetem Kutató Központja, Alexandria (Egyiptom)

A talajok felületaktív részecskéi, mint pl. az oxidok és hidroxidok, másképpen viselkednek, mint az agyagok felületaktív részecskéi, mivel utóbbiak esetében a felületi töltést a rácsban történő izomorf helyettesítés hozza létre. Az oxidok és agyagrészecskék eltérő viselkedésének eredményeként a talajok kolloid részecskéi két egymástól eltérő típusú felületi töltéssel rendelkeznek. Többségük alapvetően negatív felületi töltésű. Mindig vannak azonban a kolloidok felületén olyan helyek, melyek felületi töltésének értéke függ a közeg pH-értékétől, ami azt jelenti, hogy ezeken a helyeken a felületi töltéssűrűség értéke változó, a töltés a potenciál-meghatározó ionok adszorpciójának hatására jön létre. A pH-tól függő felületi töltés lehet pozitív, negatív vagy zéró értékű is. A másik típusú, azaz az izomorf helyettesítés eredményeként az agyagrészecskék felületén kialakuló felületi töltés állandó és értéke konstans.

Fontos, hogy a felületi töltés két eltérő típusú összetevőjét megkülönböztessük, mivel a talajrészecskék felületének jellemzése lényeges számos összetett jelenség helyes és teljes megértése szempontjából.

Munkánk során öt alluviális talaj mintáin tanulmányoztuk a lúgoldattal kapott titrálási görbék alakját és típusát. Vizsgáltuk továbbá a Na^+ -, Ca^{2+} - és NH_4^+ -ionokkal való telítés, a közeg pH-értéke, és az elektrolitkoncentráció hatását a felületi töltés eloszlására és a nettó töltés értékére (σ_i).

Anyag és módszerek

Az öt jellegzetes alluviális talaj felső szintjéből gyűjtött légszáraz talajmintákat dörzscsészében gumi törővel aprítottuk, majd 2 mm-es szitán engedték át. A talajok néhány, vizsgálataink szempontjából fontos tulajdonságát az 1. táblázatban foglaltuk össze. A mikroásványtani összetétel vizsgálatára, valamint a szabad oxidok mennyiségének mérésére a JACKSON (1956) által megadott módszereket használtuk. A felület mérését a LAWRIE (1961) által leírt O-fenontrolines módszerrel végeztük. Az agyag mennyiségét Sartorius készülékkel mértük.

Vizsgálataink első sorozatában kezeletlen, „természetes” és nagyon híg sósavoldattal, majd desztillált vízzel átmosott mintákat 50 ml 0,1 N KCl-oldat jelenlétében 0,0017 N NaOH-oldattal titráltunk potenciometrikusan. A minták

1. táblázat

A vizsgálatokhoz használt talajok néhány jellemző tulajdonsága és mikroásványtani összetétele

(1) A talaj sorszama és származási helye	(2) Fajlagos felület, m ² /g	(3) Szerves anyag, %	(4) Agyagfrakció (< 2 µm)								
			%	(5) CEC me/100 g	(6) Ásványi összetétel*						
					MT	VR	KL	SM	QZ	FD	FO
1. Al-Mahala	233	1,73	56,3	72,3	6	2	3	2	1	2	3
2. Qwsna	216	1,55	51,5	71,6	6	2	3	2	1	1	2
3. Al-Gamiza	265	1,38	54,2	75,4	6	1	3	2	1	1	2
4. Abshway	249	1,61	53,5	72,1	6	2	3	2	1	2	3
5. Bahtim	196	1,33	49,6	68,2	5	1	2	2	1	1	2

* MT = montmorillonit, VR = vermikulit, KL = kaolinit, SM = csillám és hidrocillám, QZ = kvarc, FD = földpát, FO = másfélszeres-oxidok

6 = > 50%, 5 = 40–50%, 4 = 30–40%, 3 = 15–30%, 2 = 5–15%, 1 = < 5%

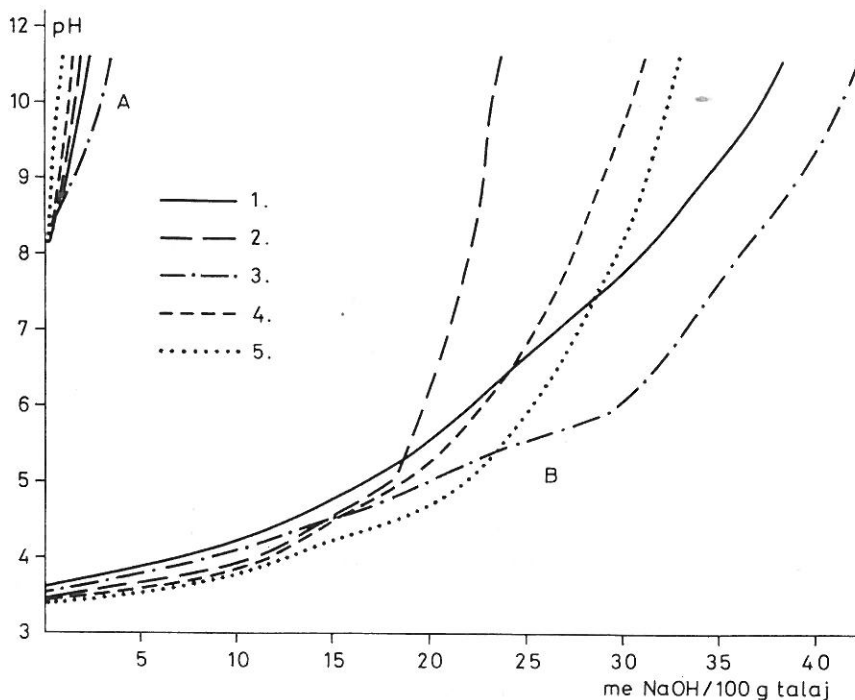
előzetes híg sósavas kezelésének célja a talajok H^+ -ionnal való telítése volt. A sósavas kezelés után desztillált vízzel mostuk e mintákat a kloridreakció kimaradásáig, melyet $AgNO_3$ -oldattal ellenőriztünk. Az ismételt kezeléseket között a szilárd és folyadékfázist centrifugálással választottuk el. Mind a kezelt, mind a kezeletlen mintákat légszáraz állapotig szárítottuk, majd 0,71 mm-es szitán engedték át. A mintákból 2–2 g-ot zárható csövekbe mértünk, hozzáadtuk az 50 ml 0,1 *N* KCl-oldatot és növekvő mennyiségben a NaOH-oldatot. A csöveket lezártuk, és két napig szobahőmérsékleten, időszakos rázogató mellett állni hagytuk, majd meghatároztuk az egyensúlyi rendszerek pH-értékét. Az egyensúlyi pH-értékeket a talajhoz adott NaOH-oldat mennyiségének függvényében ábrázoltuk (1. ábra).

Vizsgálataink második sorozatában a SCHOFIELD (1949), valamint WADA és OKAMURA (1980) által leírt módszerhez hasonló eljárást alkalmaztunk. A Na^+ -, Ca^{2+} -, vagy NH_4^+ -ionokkal telített talajmintákból 5–5 g-ot mértünk be ismert súlyú, 100 ml térfogatú centrifugacsövekbe és egy-egy adott egyensúlyi pH-értékig 0,01 *M* HCl- vagy lúgoldattal titráltuk. A talajok telítése Na^+ -, Ca^{2+} - és NH_4^+ -ionokkal úgy történt, hogy a mintákat 0,5 *M* NaCl-, $CaCl_2$ -, vagy NH_4Cl -oldat megfelelő pH-értékre beállított, ötször 100 ml-es alikvot részével hoztuk egyensúlyba. A kezeléseknél az oldatot centrifugálással vagy dekantálással választottuk le. A telítés után a mintákat öt alkalommal kezeltük meghatározott pH-értékű 0,1, 0,01 és 0,005 *M* oldatok 100–100 ml-ével azért, hogy a szuszpenziók folyadékfázisát a kívánt koncentrációra állítsuk be. Az utolsó két kezelés előtt szükséges volt a pH-értékek újrabeállítása sósav- vagy lúgoldatokkal.

Ezután a szuszpenziókat két napig állni hagytuk, majd megmértük az egyensúlyi oldat pH-értékét és a minta által visszatartott oldat térfogatát. Az oldatban levő kicserélhető kationokat és okkludált anionokat úgy szorítottuk ki, hogy a mintákat ismételten, öt alkalommal 100–100 ml 0,1 *M* $Mg(NO_3)_2$ oldattal mostuk. A $Mg(NO_3)_2$ -os kivonatban a Na^+ - és Ca^{2+} -ionok koncentrációját atomabszorpciós

spektrofotométerrel, az NH_4^+ -ét ionspecifikus elektródával, a kloridkoncentrációt pedig AgNO_3 -oldattal konduktometriásan titrálva határoztuk meg.

A kation- és anion-adszorpciós kapacitásokat a sóviasszatartás értékével korrigálva számoltuk, feltételezve, hogy az utolsó mosás után az okkludált és szabad



1. ábra

Az eredeti és a sósavval kezelt minták NaOH oldatok titrálási görbéi 0,1 N KCl oldat jelenlétében. Vízszintes tengely: me NaOH/100 g talaj. A. Eredeti és B. Sósavval kezelt minták 1—5: A talajminták sorszáma

oldat egyensúlyi koncentrációi azonosak voltak. A nettó elektromos töltés értékét (σ) egy meghatározott pH-értéken a mért kation- és anion-adszorpciós kapacitások különbségéből számítottuk. Minden vizsgálatot párhuzamos mintákkal végeztünk.

Matematikai számításainknál multiregressziós analízist alkalmaztunk; a független változó a pH-érték és az elektrolitkoncentráció, a függő változó pedig a kation-adszorpciós kapacitás volt.

Elméleti alapok

VAN OLPHEN (1963) a kolloidok két típusát különbözteti meg. Az első típusba tartoznak az állandó töltéssel bíró kolloid részecskék, melyek felületi töltésének értéke állandó és független az oldat összetételétől, de elektromos potenciáljuk az indifferens elektrolitok koncentrációjától függ. A másik pushoz tartoznak azok a kolloidok,

amelyek elektromos potenciálja állandó, de felületi töltésüket az elektrolitoldat koncentrációja befolyásolja. Az első csoporthoz tartoznak az agyagásványok, a másodikat pedig az oxidok és hidroxidok képviselik. A változó, pH-értéktől függő töltéssel bíró kolloidok viselkedését erősen mállott talajokban számos szerző (VAN RAU és PEECH, 1972; MEKARU és UEHARA, 1972; KENG és UEHARA, 1974; DIXIT, 1980) vizsgálta. Ezeknek a talajoknak a kolloid frakciójában sok a vas- és alumínium-oxid és -hidroxid. Ezeknek az oxidoknak a felületén nem teljesen koordinált ionok helyezkednek el, ezért vízzel érintkezve elektromos töltésűvé válnak (PARKS, 1967). Az állandó (p) és változó (v) töltéssel rendelkező kolloidokat tartalmazó talajok kation-adszorpciós kapacitása (CEC) a fajlagos felület (S) és a változó és állandó felületi töltéssűrűség összegének szorzata:

$$CEC = S(\sigma_p + \sigma_v) \quad (1.a)$$

és

$$T = \sigma_p + \sigma_v, \quad (1.b)$$

ahol T = egy keverék rendszer teljes felületi töltéssűrűsége.

A felületi töltés és felületi potenciál közötti összefüggést a Gouy-Chapman egyenlet adja meg (VAN OLPHEN, 1963):

$$\sigma_o = (n\epsilon KT/2\pi)^{\frac{1}{2}} \left[\exp\left(\frac{ze\phi_o}{2KT}\right) - 1 \right] \quad (2.a)$$

vagy

$$\sigma_o = (2n\epsilon KT/\pi)^{\frac{1}{2}} \sin h(ze\phi_o/2KT), \quad (2.b)$$

ahol:

σ_o = felületi töltéssűrűség;

n = az elektrolit koncentráció, ionok száma/cm³;

ϵ = az oldószer dielektromos állandójának értéke;

K = a Boltzmann-féle állandó;

T = az abszolút hőmérséklet, K°;

z = az elektron töltése elektrosztatikai egységben;

ϕ_o = a felületi potenciál.

A felületi töltés két típusát definiálhatjuk a (2) egyenlet alkalmazásával, úgy, hogy vagy a σ_o , vagy a ϕ_o értékét állandónak vesszük. A σ_p értéke állandó, tehát további megfontolást nem igényel, a σ_v értéke azonban változik a Gouy-Chapman egyenlet szerint.

Az eredmények és megvitatásuk

Az első kísérletsorozat

Az eredeti és a sósavval kezelt minták NaOH-oldattal kapott titrálási görbéit az 1. ábrán mutatjuk be. A minták kezdeti, titrálás előtti pH-értékeit a 2. táblázatban tüntettük fel. A titrálási görbék lefutása azt mutatja, hogy a sósavoldattal kezelt

2. táblázat

A talajok pH-értéke, valamint az eredeti és sósav oldattal átmossott minták pufferkapacitása

(1) A talaj- minta sorszáma	pH		(2) Eredeti minta		(4) Sósav oldattal átmossott minták					
			(3) A puffertartományoknak megfelelő NaOH me/100 g		(5) Kiindulási pH	(3) A puffertartományoknak megfelelő NaOH me/100 g				
	H ₂ O*	KCl				I – II.	III.	I.	II.	III.
1.	8,35	7,63	—	1,8	3,62	12,3	7,2	4,4		
2.	8,26	7,58	—	1,6	3,49	11,2	6,8	3,2		
3.	8,42	7,76	—	2,2	3,58	16,4	10,5	3,5		
4.	8,28	7,52	—	1,5	3,42	12,1	7,6	3,1		
5.	8,17	7,43	—	0,8	3,41	10,7	9,1	2,9		

* Ezeket a pH-értékeket tekintjük a kezeltetlen minták kiindulási értékeinek

minták viselkedése inkább a H-Al, mint a H-agyag adszorbensek viselkedésének felel meg, amint azt több szerző (VOLK és JACKSON, 1964; SCHWERTMANN és JACKSON, 1964; ALDRICH és BUCHANAN, 1958; HARWARD és COLEMAN, 1954) is tapasztalta. JACKSON (1963) a montmorillonit titrálási görbéit tanulmányozva megállapította, hogy azokat — a protonvisszatartó helyek energiáját figyelembe véve — öt (I—V) puffer tartományra lehet felosztani. Ezek a következők:

I: kicserélhető OH₃⁺-ionok;II: kicserélhető Al³⁺-ionok;III: pozitív töltésű alumínium polimerek (melyek Al-OH₂-csoportokat tartalmaznak);IV: visszamaradt, gyengébb töltésű Al-OH₂-csoportok és

V: az alumino-szilikátok oldódásának tartománya.

JACKSON a III. tartomány létezését a polimerek szélső helyzeteiben lévő Al-OH₂-csoportokról leszakadó protonok semlegesítésével, míg a II. tartományt a monomer háromvegyértékű alumínium-ion semlegesítésével magyarázza. Ez a két tartomány azonos, csupán abban különböznek egymástól, hogy a III. tartományban az Al-OH₂-csoportok a polimereken szélső helyzetben foglalnak helyet. A vizsgált minták semlegesítését 0,1 N KCl-oldat jelenlétében végeztük, ami azért volt szükséges, hogy a titrálandó kationoknak a felületről történő kiszorításával csökkentjük a Donnan-hatást (HARWARD és COLEMAN, 1954; SCHWERTMANN és JACKSON, 1963, 1964).

A sósavval kezelt minták titrálási görbéinek első inflexiós pontja (I. ábra) megfelel a H⁺-ionok semlegesítésének (DIXIT, 1980; MITRA et al., 1953). A görbe további részén azoknak az Al³⁺-ionoknak a semlegesítése megy végbe, melyek a savas kezelés során oktaéderes pozíciójukból a felszínre vándoroltak.

Az eredeti talajok titrálási görbéin (I. ábra) az I. és II. tartomány nem jelent meg, míg a sósavval kezelt minták pH-értéke radikálisan csökkent, jelezve a kicserélhető OH₃⁺-ionok jelenlétét. Amint az várható volt, a sósavval kezelt mintákban megnőtt a monomer, háromvegyértékű ionok mennyisége is. A titrálási görbén a III. puffer tar-

ományra jellemző kapacitás nem észlelhető, mivel ebben a tartományban inflexiós pont nincsen. Feltehető, hogy ilyen típusú talajokban a szerves anyagok pH-értéktől függő töltése elfedi a szervetlen részét. PRATT (1961) — feltételezve, hogy a talajban az agyag és a szerves anyag független komponensekként viselkednek — kiszámította, hogy a pH-tól függő felületi töltések kialakításához a szerves anyag hozzájárulása 24-szer nagyobb, mint az agyag komponenseké, egységnyi súlyú mintára vonatkoztatva. Ez az oka annak, hogy ezeknél a talajoknál a III. puffertartományt jellemző felső inflexiós pont nem észlelhető. Ezeket figyelembe véve önkényesen választott pH-értékek (4,0, 5,5, 7,5 és 10,0) szolgáltak arra, hogy az egyes puffertartományokat jelezzük a titrálási görbén (SCHWERTMANN és JACKSON, 1963).

A vizsgált talajminták titrálási görbéinek puffertartományait a 2. táblázatban adjuk meg. Az adatok azt mutatják, hogy a sósavval kezelt mintákban az összetevők kémiaiilag eltérhetnek a természetes talajminta összetevőitől. VOLK és JACKSON (1964) a kezelt minták ilyen viselkedését az aktív helyek felszabadulásának tulajdonítja. A savas kezelés aktiválhatja a vas- és alumínium-komplexekeket, új reakciófelületeket tárva fel, amelyeket szintén semlegesíteni kell ahhoz, hogy a talaj pH-értékét növeljük. Miután a sósavval kezelt talajokban nemcsak OH_3^+ -ionokkal telítődik az agyag komplex, hanem megnő a monomer és polimer alumínium mennyisége is, a pH-értéktől függő felületi töltés értéke is megnő, s ez tükröződik a titrálási görbék lefutásán, valamint a puffertartományok értékében is (1. ábra, 2. táblázat).

A második kísérletsorozat

Hagyományosan úgy állapítják meg, pozitív vagy negatív felületi töltéssel rendelkezik-e valamely talaj, hogy lemérik a pH-értékét 1 N KCl-oldatban és desztillált vízben, és a kettő különbségének előjelét azonosnak veszik a talaj felületi töltésének előjelével:

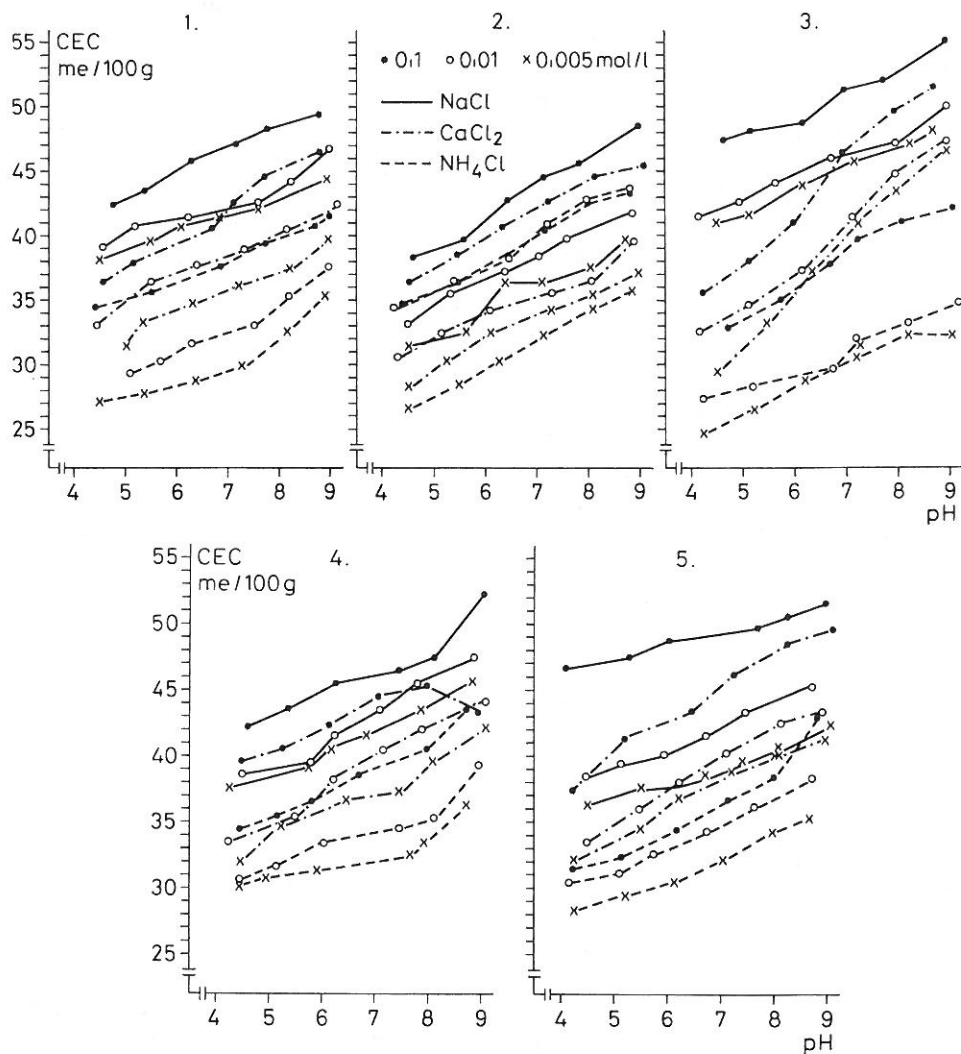
$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

A vizsgált talajok esetében a kétféle közegben mért pH-értékek különbsége negatív, ezért ezeket a talajokat negatív felületi töltéssel bíróknak tekinthetjük, ami a rétegszilikátokra jellemző (ATKINSON et al., 1967; BROWN et al., 1978; DIXIT, 1980; PARKS és DE BRUYN, 1962).

Mindegyik minta jelentős szabad negatív töltéssel rendelkezett. A nettó negatív töltés mennyisége egyenlőnek tekinthető a minta kation-adszorpciós kapacitásával. A minták szabad pozitív felületi töltése nagyon csekély volt, ami alacsony anion-adszorpciós kapacitással járt együtt. A különböző pH-értékű és koncentrációjú elektrolitoldatokban párhuzamos mintákkal mértük a kation-adszorpciós kapacitások (CEC) és anion-adszorpciós kapacitások (AEC) értékeit, valamint kiszámítottuk a minták nettó felületi töltését. A CEC és AEC értékek hibái, amelyek a negatív adszorpció figyelmen kívül hagyásából származnak, és az okkludált oldat térfogatának megállapításában elkövetett pontatlanságok kiegyenlítik egymást a nettó töltés kiszámításánál.

A vizsgálati adatok azt mutatják, hogy a talajmintáink konstans felületi töltésűek. Az ásványtani analízis szerint jellemző rájuk a 2:1 típusú agyagásványok jelenléte (1. táblázat). Miután ezek a minták nagy állandó negatív felületi töltéssel

rendelkezik, a különböző koncentrációjú sóoldatokban kapott titrálási görbéknek közös metszéspontjuk nincsen, azaz az izoelektromos pont értéke nagyon alacsony és titrálási görbéiken nem látható (2. ábra). Hasonló adatokat közölt VAN RAIJ és PEECH (1972), valamint DIXIT (1980). A minták kation-adszorpciós kapacitásának 4–9 pH-értékek között mért adatai a 2. ábrán láthatók. Vizsgálati eredményeink világosan mutatják, hogy a felületi töltés értéke az adszorbeált kation milyenségétől függően jelentősen változik. Ez a különbség számos okra vezethető vissza. A kicserélő



2. ábra

A vizsgált talajminták kation-kicserélő kapacitásának (CEC) nagysága a pH-érték, az elektrolitkoncentráció és -minőség függvényében

ionok specifikus adszorpciója hathat a Stern-rétegre, a felületi töltés értékére. Az NH_4^+ -ion és a hozzá hasonló kationok például sztereokémiai okokra visszavezethetően stabil komplexeket képezhetnek a negatív felülettel, ami a nettó töltés értékét befolyásolja (GRIM, 1953). RHOADES és KRUEGER (1968) úgy véli, hogy az NH_4^+ -ion a talajban előforduló más kationoknál jóval hatékonyabb a rácssíkok kationjainak helyettesítésében a szilikátásványok esetében, és könnyebben szorítja ki a kationokat az agyagásványok oktaéder rácásából is. Ebből következően feltehető az is, hogy a kation-adszorpciós kapacitás mérésénél a Mg^{2+} -ionok az NH_4^+ -ionokkal telített mintákból nem képesek teljes mértékben kiszorítani az ammóniumionokat. Ha olyan elektrolitokat használunk telítésre, melyek kationja gyengén adszorbeálódik — mint például a NaCl-oldat Na^+ -ionja — az előbbi jelenség hatása minimális. A telítő kationok különböző viselkedése lehet a magyarázata annak, hogy a legnagyobb kation-adszorpciós kapacitásokat a NaCl-oldattal kezelt rendszerekben kaptuk, a legkisebbeket pedig az NH_4Cl -oldatokkal kezelt minták esetében mértük (2. ábra). Az eredményekből úgy tűnik, hogy Na^+ -ionos telítésnél az állandó negatív töltés értékét túlbecsüljük. Az NH_4^+ -ion Mg^{2+} -ionnal történő nem teljes helyettesítéskor viszont a permanens, pH-értéktől független negatív töltés a ténylegesnél kisebbnek mutatkozik.

A mért töltésértékek kevésbé függenek az elektrolitoldat koncentrációjától, a közeg pH-értékének változása azonban határozottan befolyásolja őket. A 8,0 és 9,0 pH-értéknél mért nagy negatív töltések oka a szilanol- (Si-OH) csoport nagyobb mértékű disszociációja (Si-O^- -ionná, elsősorban nagyobb koncentrációjú elektrolitoldatokban. Szerepet játszhat az is, hogy alacsony pH-értéken az agyagásványok állandó töltéssel bíró adszorpciós helyei nem teljesen hozzáférhetőek az adszorbeálódó ionok részére. Előidézheti ezt pl. Al- és Fe-polimerek jelenléte, amelyek bevonatot képezhetnek a felületen, vagy elhelyezkedhetnek a rácssíkokban. Ezek a „lefedett” adszorpciós helyek lúgos pH-értéknél az adszorbeálódó kationok számára hozzáférhetőkké válhatnak.

Pozitív töltést kaphatunk, ha Al-OH-ion képződik az Al-O-csoportokból. Az agyagásványok tetraéderében az alumínium helyén felszabaduló töltés szintén az anionokkal szembeni affinitással bír.

A kation-adszorpció — és ennek megfelelően a kation-adszorpciós kapacitás — csökkenéséhez alacsony pH-értékeknél hozzájárulhat az alumínium oldódása az agyagásványokból 6-os pH-érték alatt, és az oldatba menő Al^{3+} -ionok konkurrenciája más ionokkal a kation-kicserélődésben (FERRIES és JEPSON, 1975; BOLLAND et al., 1976).

Megfigyelhető az, hogy a bázistelítettség a kation-adszorpciós kapacitás 95—98%-a volt. Ennek alapján — növény táplálási szempontból nézve a kérdést — megkockáztathatjuk azt a feltételezést, miszerint az öntéstalajok kolloid részecskéi hozzáférhető tápanyagforrást képviselnek.

A bázisadszorpciós kapacitás pH-tól függő értékét MATTSON és HESTER (1932) hangsúlyozta és felhívta arra a figyelmet, mennyire fontos megadni azt a pH-értéket, melyen az adszorpciós kapacitás mérése történt. Bentonit és zeolit adszorbenseknél NACHOD (1949) lineáris összefüggést talált a kation-kicserélő kapacitás és a pH-érték között:

$$S = a + b \left(\text{pH} - \frac{1}{n} pM \right) \quad (4)$$

ahol:

- S = kation-adszorpciós kapacitás,
 n = a fémkation vegyértéke,
 pM = a fémkation moláris koncentrációjának negatív logaritmusa
 a és b = konstans értékek.

OKAMURA és WADA (1983) szintén azt találta, hogy a negatív felületi töltés értéke függött a pH-értéktől és az elektrolitkoncentrációtól.

Adataink többváltozós lineáris regressziós analízise azt mutatja, hogy független változónak véve a pH-értéket és az oldat koncentrációját (C) és függő változónak tekintve a kation-adszorpciós kapacitást (CEC), a következő összefüggést kapjuk:

$$\lg \text{CEC} = a \text{ pH} + b \lg C + c. \quad (5)$$

Az egyenlet a , b , c koeficienseinek értéke állandó minden mintánál, azonos elektrolit esetében. A regressziós analízis megalapozottságát szolgálta az, hogy két feltételezést alkalmaztunk, ezek:

- a) a pH és C minden meghatározott értékénél a kation-adszorpciós kapacitás értéke normál eloszlású;
 b) a CEC középértéke lineáris függvénye a pH- és koncentrációértékeknek.

A regressziós analízis eredményét, azaz az a , b , c koeficiensek, valamint az r^2 értékeit a 3. táblázatban foglaltuk össze. A statisztikai feldolgozásnál a kation-adszorpciós kapacitások értékeit (CEC) használtuk, és nem vettük figyelembe az anion-adszorpciós kapacitásokat, mivel azok értéke az esetek többségében 2 me/100 g-nál kisebb volt. Az általunk kapott egyenlet alkalmas arra, hogy megadja a kation-adszorpciós kapacitás relatív értékének változását a pH-érték, elektrolitkoncentráció és az adszorbeált kation milyenségének függvényében.

Azt találtuk, hogy az (5) egyenlet megadja a negatív töltés értékét a kicserélésre használt és az eredeti kationok egyensúlya esetén. Vizsgálati adataink azt mutatják, hogy a negatív felületi töltés értékének ily módon történő számítása és/vagy becslése összeegyeztethető a kísérletileg mért értékekkel, amint az a 2. ábra görbéiből vagy azokból az adatokból is látható, melyeket akkor kapunk, ha a 3. táblázat adatait az (5) egyenletbe behelyettesítjük.

3. táblázat

Az (5) regressziós egyenlet a , b és c állandóinak értékei, valamint a determinációs együtthatók (r^2)

(1) A talajminta sorszám	(2) NaCl-oldatos rendszerben				(3) CaCl ₂ -oldatos rendszerben				(4) NH ₄ -oldatos rendszerben			
	a	b	c	r^2	a	b	c	r^2	a	b	c	r^2
1.	0,017	0,021	1,58	0,98	0,032	0,053	1,45	0,97	0,019	0,081	1,53	0,99
2.	0,028	0,068	1,53	0,97	0,028	0,085	1,51	0,99	0,027	0,079	1,49	0,98
3.	0,014	0,041	1,62	0,98	0,037	0,042	1,41	0,95	0,023	0,073	1,47	0,97
4.	0,018	0,035	1,58	0,99	0,024	0,064	1,54	0,96	0,014	0,056	1,54	0,99
5.	0,011	0,087	1,71	0,98	0,032	0,058	1,49	0,97	0,026	0,085	1,51	0,94

Összefoglalás

Munkánk során vizsgáltuk alluviális, agyag mechanikai összetételű talajok eredeti és sósavval átmosott mintáinak lúgos titrálási görbéit. Mind az eredeti, mind a mosott minták titrálási görbéin a JACKSON (1963) által megkülönböztetett puffertartományok határozatlanok voltak, mivel az inflexiós pontok — különösen a második és harmadik tartományban — nem voltak világosan kivehetőek. Ez alumíniumtartalmú felületek jelenlétére utal, amelyek ugyanúgy, mint a talajban levő szerves anyagok, pH-értéktől függő töltésekkel rendelkezhetnek. A sósavval átmosott minták titrálási görbéit ezért önkényesen választott pH-értékekhez kapcsolódó három puffertartományra osztottuk, melyeket a hidrónium, a monomer- és polimer alumínium, valamint más pH-értékektől függő töltések jelenlétéhez kapcsoltunk. Azt tapasztaltuk, hogy az eredeti mintákhoz viszonyítva a sósavas átmosás pH-értéktől függő töltést hoz létre.

Vizsgáltuk a pH-értéknek, továbbá az elektrolit minőségének és koncentrációjának hatását a kation-kicserélő kapacitás nagyságára. A vizsgált, montmorillonitot és vermikulitot tartalmazó minták jelentős állandó töltéssel bírnak. Eredményeink azt mutatják, hogy e talajok kation-adszorpciós kapacitásának meghatározásánál meg kell adni az elektrolit koncentrációját és az oldat pH-értékét is.

A CEC, a pH-érték és az elektrolitkoncentráció közötti összefüggést az (5) egyenlettel jellemeztük. Kiszámítottuk a többváltozós lineáris egyenlet együtthatóit az egyes talajmintákra, amelyek segítségével az adott talaj kation-kicserélő kapacitása közelítőleg becsülhető.

Irodalom

- ALDRICH, D. G. & BUCHANAN, J. R., 1958. Anomalies in techniques for preparing H-bentonites. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **22**. 281—285.
- ATKINSON, R. J., POSNER, A. M. & QUIRK, J. P., 1967. Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.* **71**. 550—558.
- BOLLAND, M. D. A., POSNER, A. M. & QUIRK, J. P., 1976. Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. *Aust. J. Soil Res.* **14**. 197—216.
- BROWN, G. et al., 1978. The structures and chemistry of soil clay minerals. In: *The chemistry of soil constituents*. (Eds.: GREENLAND, D. J., & HAYES, M. H.) 29—178. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- DIXIT, S. P., 1979. The potentiometric titration curves and zero point of charge of some soil colloids. *Agrochimica*. **23**. 122—127.
- DIXIT, S. P., 1980. Surface charge characteristics of soil colloids of some different soil types. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.* **143**. 422—431.
- FERRIES, A. P. & JEPSON, W. B., 1975. The exchange capacities of kaolinite and the preparation of homoionic clays. *J. Colloid & Interface Sci.* **51**. 245—259.
- GRIM, R. E., 1968. *Clay mineralogy*. McGraw-Hill, New York.
- HARWARD, M. E. & COLEMAN, N. T., 1954. Some properties of H- and Al-clays and exchange resins. *Soil Sci.* **78**. 181—188.
- JACKSON, M. L., 1963. Aluminium bonding in soils: a unifying principle in soil science. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **27**. 1—10.

- JACKSON, M. L., 1968. Soil chemical analysis — Advanced course. Dept. of Soil Sci., Univ. of Wisconsin, Madison.
- KENG, J. C. W. & UEHARA, G., 1974. Chemistry, mineralogy, and taxonomy of Oxisols and Ultisols. *Soil Crop Sci. Soc. Fla. Proc.* **33**. 119—126.
- LAWRIE, D. C., 1961. A rapid method for the determination of approximate surface areas of clays. *Soil Sci.* **92**. 188—191.
- MATTSON, S. & HESTER, J. B., 1932. The laws of soil colloidal behavior: X. Exchange neutrality and combining capacity. *Soil Sci.* **34**. 459—483.
- MEKARU, T. & UEHARA, G., 1972. Anion adsorption in ferruginous tropical soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**. 296—300.
- MITRA, R. P., SHARMA, B. K. & KAPOOR, B. B., 1953. Three stages in the titrations of montmorillonite in water and acetonitrile-benzene mixture. *Ind. J. Chem.* **1**. 225—232.
- NACHOD, F. C. 1949. Ion exchange (theory and application). Academic Press Inc., New York.
- OKAMURA, Y. & WADA, K., 1983. Electric charge characteristics of horizons of Ando (B) and Red-Yellow B soils and weathered pumices. *J. Soil Sci.* **34**. 287—295.
- PARKS, G. A., 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Isoelectric point and zero point of charge. *Advan. Chem. Series.* **67**. 121—160.
- PARKS, G. A. & DE BRUYN, P. L., 1962. The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.* **66**. 967—973.
- PRATT, P. F., 1961. Effect of pH on the cation-exchange capacity of surface soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **25**. 96—98.
- RHOADES, J. D. & KRUEGER, D. B., 1968. Extraction of cations from silicate minerals during the determination of exchangeable cations in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **32**. 488—492.
- SCHOFIELD, R. K., 1949. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *J. Soil Sci.* **1**. 1—8.
- SCHWERTMANN, U. & JACKSON, M. L., 1963. Hydrogen-aluminium clays: A third buffer range appearing in potentiometric titration. *Science.* **139**. 1052—1054.
- SCHWERTMANN, U. & JACKSON, M. L., 1964. Influence of hydroxy aluminium ions on pH titration curves of hydronium-aluminium clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **28**. 179—183.
- VAN OLPHEN, H., 1963. An introduction to clay colloid chemistry. Interscience Publishers, New York.
- VAN RAIJ, B. & PEECH, M., 1972. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**. 587—593.
- VOLK, V. V. & JACKSON, M. L., 1964. Inorganic pH dependent cation exchange charge of soils. *Clays and Clay Min.* **19**. 281—295.
- WADA, K. & OKAMURA, Y., 1980. Electric charge characteristics of Ando A₁ and buried A₁ horizon soils. *J. Soil Sci.* **31**. 307—314.

Érkezett: 1985. július 10.

Charge Characteristics of Some Alluvial Soils

F. F. ASSAAD, A. M. SELIM and F. AWAD

National Research Center, Soils and Water Use Laboratory, Cairo and Univ. of Alexandria Research Center (Egypt)

Summary

The first objective of this study was the determination of titration curves for alluvial clay soils on unwashed (natural) and acid washed samples. All samples showed undefined buffer ranges because no clear inflexion points could be observed, especially in the second and third ranges (JACKSON, 1963). This suggests the limited presence of aluminous surfaces available for titration. The organic sources of pH dependent charge may also have a role in cancelling the discrete inorganic buffer zones of the titration curves. Therefore three buffer ranges — attributed to hydronium, monomeric and polymeric aluminium, and other pH dependent charge — were arbitrarily distinguished in the titration curves of the washed soil samples. It was found that, as compared to the unwashed samples, washing with HCl developed pH dependent charge.

The second objective of the study was to determine the effect of pH, electrolyte, and electrolyte concentration on the magnitude of net charge. Constant negative charge was evident for the studied soil samples which contain montmorillonite and vermiculite. The preliminary results indicated that when the CEC of these soils is determined, the electrolyte concentration and the pH of the solution must also be taken into consideration.

The functional relationship between CEC, pH value and electrolyte concentration was described by equation (5). The coefficients of the multiple linear equation were calculated for the soil samples, and it was found that there is a good correlation between the experimental results and the CEC values predicted by using equation (5).

Table 1. Some relevant properties and clay mineralogy of the soils used in the experiments. (1) No. of soil and place of origin. (2) Surface area, m^2/g . (3) Organic matter, %. (4) Clay fraction ($< 2 \mu\text{m}$). (5) CEC, $\text{meq}/100 \text{ g}$. (6) Mineral composition: MT: montmorillonite; VR: vermiculite; KL: kaolinite; SM: soil mica; QZ: quartz; FD: feldspars; FO: free oxides.

Table 2. pH of the soils, and the buffer ranges of the original and washed samples. (1) No. of soil. (2) Original sample. (3) NaOH $\text{meq}/100 \text{ g}$ corresponding to the buffer ranges. (4) Samples washed with HCl solution. (5) Initial pH. *These pH values are considered as the initial pH values for the original samples.

Table 3. Coefficients a , b , and c as well as determination coefficients (r^2) for regression equation (5). (1) No. of soil. (2) NaCl system. (3) CaCl_2 system. (4) NH_4 system.

Fig. 1. NaOH titration curves of original and washed soil samples in 0.1 N KCl solution. Horizontal axis: $\text{meq NaOH}/100 \text{ g soil}$. A. Original soil samples. B. Soil samples washed with HCl solution. 1—5: No. of soil samples.

Fig. 2. CEC values of the soils as a function of pH, electrolyte and electrolyte concentration in the pH range from 4 to 9.

Показатели поверхностных зарядов почвенных частиц некоторых аллювиальных почв

Ф. Ф. АССАД, А. М. СЕЛИМ и Ф. АВАД

Государственный Научно-исследовательский центр, Лаборатория почвоведения и водного хозяйства, Каир и
Научно-исследовательский центр Александрийского Университета, Александрия (Египет)

Резюме

В процессе работы сняли кривые необработанных и обработанных соляной кислотой образцов аллювиальной почвы глинистого механического состава. Кривые титрования исходных и обработанных образцов не могли оценить в областях буферности, установленных ДЖЕКСОНОМ (1963), поскольку точки инфлексии — особенно во второй и третьей областях — были неясно выраженными. Это указывает на незначительные поверхности, содержащие алюминий, которые также как и органическое вещество почвы могут нести заряды, зависящие от pH. Поэтому кривые титрования образцов промытых соляной кислотой выделили в три области буферности, относящиеся к произвольно выбранным величинам pH, которые связали с наличием зарядов, зависящих от водорода, мономерного и полимерного алюминия, а также от других pH. Установили, что по сравнению с исходными образцами, промывание образцов соляной кислотой ведет к образованию зарядов, зависящих от величины pH.

Изучили влияние pH, состава и концентрации электролита на ёмкость катионного обмена. Исследованные образцы, содержащие монтмориллонит и вермикулит имеют значительные и постоянные заряды. Результаты показывают, что при определении ёмкости поглощения этих почв следует приводить концентрацию электролитов и величины pH растворов.

Зависимость между СЕС, величинами pH и концентрацией электролита охарактеризовали уравнением (5). Для отдельных образцов рассчитали коэффициенты линейного уравнения с несколькими переменными, с помощью которых приблизительно можно оценить ёмкость катионного обмена данной почвы.

Табл. 1. Некоторые свойства и минералогический состав почв, использованных для исследования. (1) Порядковый номер образца и место взятия. (2) Удельная поверхность, m^2/g . (3) Органическое вещество, %. (4) Глинистая фракция ($< 2 \mu m$). (5) СЕС, мг. экв./100 г. (6) Минералогический состав: MT = монтмориллонит, VR = вермикулит, KL = каолинит, SM = слюда и гидрослюда, QZ = кварц, FD = полевые шпаты, FO = полуторные окислы.

Табл. 2. Величины pH почв, а также буферность исходных и обработанных соляной кислотой образцов. (1) Номер образца. (2) Исходный образец. (3) NaOH мг. экв./100г, соответствующее областям буферности. (4) Образцы обработанные раствором соляной кислоты. (5) Исходный pH.* Эти величины pH принимали за исходные величины необработанных образцов.

Табл. 3. Величины постоянных a , b и c регрессионного уравнения (5), а также коэффициенты детерминации (r^2). (1) Номер образца. (2) В системе раствора NaCl. (3) В системе раствора $CaCl_2$. (4) В системе раствора NH_4 .

Рис. 1. Кривые титрования раствором NaOH исходных и обработанных соляной кислотой почвенных образцов в присутствии 0,1 N. раствора хлористого калия. А. Исходная почва. В. Образцы обработанные соляной кислотой.

Рис. 2. Ёмкость катионного обмена исследованных образцов в зависимости от величины pH, концентрации электролита и его состава.